

Patent/Publication: JP62030124A SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE

Bibliography**DWPI Title**

Sulphonated poly:aryl-ether! sulphone! solns. in mixt.of hydroxylic and ketone solvents, for semipermeable membrane prodn. for water purificn.

English Title

SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE

Assignee/Applicant

Standardized: **ICI PLC**

Inventor

PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU; DEIBITSUDO ROBAATO HOOMUZU; JIYON UIRIAMU SUMISU

Publication Date (Kind Code)

1987-02-09 (A)

Application Number / Date

JP1986117706A / 1986-05-23

Priority Number / Date / Country

GB198513103A / 1985-05-23 / GB

JP1986117706A / 1986-05-23 / JP

Abstract

No Abstract exists for this Record

Classes/Indexing**IPC**

IPC Code(1-7) **B01D 13/04** C08J 3/04 C08J 5/18 C08L 81/06
(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
	C08L 81/06	20060101		
Core	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
Subclass	-	-	-	-

ECLA

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

JP FI Codes

B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; C08J 3/04 Z; C08J 5/18 ; C08L 81/00 ; C08L 81/00 LRF; C08L 81/06 LRF

JP F Terms

4D006: GA06; GA06; GA41; MA01; MA07; MA25; MA31; MC63 X; MC74 X; NA04; NA10; NA13; NA17; NA18; NA62; PA01; PB03; PB08

4F070

4F071: AA64; AA78; AA88; AB17 A; AC05 A; AC07 A; AE19 A; AG32; AH02; BA02; BB01; BB02; BC01; BC02; BC12

4J002: CN03 1; DE02 7; EC03 7; EC04 7; EE03 6; GD05

DWPI Manual Codes

 Expand DWPI Manual Codes

Legal Status

INPADOC Legal Status

Get Family Legal Status

Family

Family

INPADOC Family (12)


Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198513103D0	1985-06-26	-	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
DK198602437D0	1986-05-23	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLOESNING AF POLYMERT MATERIALE
GR19861335A1	1986-08-28	PETER CARDEW TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS
DK198602437A	1986-11-24	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLAESNING AF POLYMERT MATERIALE
EP202849A2	1986-11-26	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	Solution of polymeric material
AU198657826A	1986-11-27	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS
JP62030124A	1987-02-09	PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU	ICI PLC	SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE
ZA198603715A	1987-02-25	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
ES555282D0	1987-07-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA
ES198707121A1	1987-10-01	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA
EP202849A3	1988-01-07	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Solution of polymeric material
AU591902B2	1989-12-21	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS

Description

No Description exists for this Record

Citations

Citation

 Expand Citing Patents (1)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

Other

Index Terms

DÉSALINATE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: EP202849A3 Solution of polymeric material

Bibliography**Original Title**

Solution of polymeric material

Assignee/ApplicantStandardized: **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC**

Original: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Inventor

Cardew Peter Townsend; Holmes David Robert; Smith John William

Publication Date (Kind Code)

1988-01-07 (A3)

Application Number / Date

EP1986303635A / 1986-05-13

Priority Number / Date / Country

GB198513103A / 1985-05-23 / GB

EP1986303635A / 1986-05-13 / EP

Abstract**Abstract**


A polymer solution contains a sulphonated polyarylethersulphone in a solvent mixture containing at least two components, one of which is a hydroxy group containing compound selected from water, an alkanol or a glycol and the other of which is a ketone. The solvent mixture typically has a delta-H in the range from 3 to 8.5; a delta-P in the range from 4 to 8 and a delta-D in the range 7.2 to 9.5. Each component of the solvent mixture is a liquid or low melting solid which is a non-solvent or poor solvent for the sulphonated polyarylethersulphone. Solvent mixtures which may be used include water and methyl ethyl ketone; water and acetone and ethylene glycol and acetone. The solutions can be used to produce an asymmetric membrane.

Classes/Indexing**IPC**IPC Code(1-7) **C08J 3/08** B01D 13/04 C02F 1/44 C08J 5/22 C08L 81/06

(4)



Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/68	20060101		
	B01D 71/82	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
	C08L 81/06	20060101		
Core	C08J 5/18	20060101	-	-
	B01D 67/00	20060101		
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
	C08L 81/00	20060101		
Subclass	-	-	-	-

Original IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	B01D 67/00	20060101	-	-
	B01D 71/68	20060101		
	C08J 3/09	20060101		
Core	B01D 67/00	20060101	-	-
	B01D 71/00	20060101		
	C08J 3/02	20060101		
Subclass	-	-	-	-

DWPI Manual Codes Expand DWPI Manual Codes**Legal Status****INPADOC Legal Status**

Gazette Date	Code	Description
2007-08-08	RIN1	INVENTOR (CORRECTION) CARDEW, PETER TOWNSEND
2007-08-08	RIN1	INVENTOR (CORRECTION) HOLMES, DAVID ROBERT
2007-08-08	RIN1	INVENTOR (CORRECTION) SMITH, JOHN WILLIAM
1991-06-26	18D -	DEEMED TO BE WITHDRAWN 1990-12-17
1989-06-07	17Q +	FIRST EXAMINATION REPORT 1989-04-24
1988-08-10	17P +	REQUEST FOR EXAMINATION FILED 1988-06-14
1988-01-07	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0202849 A3 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE
1986-11-26	AK +	DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0202849 A2 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE

Get Family Legal Status

EPO License Expand License**EPO Procedural Status** Expand EPO Procedural Status**Family****Family**

INPADOC Family (12)

Publication Number	Publication Date	Inventor	Assignee/Applicant	Title
GB198513103D0	1985-06-26	-	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
DK198602437D0	1986-05-23	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLOESNING AF POLYMERT MATERIALE
GR19861335A1	1986-08-28	PETER CARDEW TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS
DK198602437A	1986-11-24	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	OPLAESNING AF POLYMERT MATERIALE
EP202849A2	1986-11-26	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC	Solution of polymeric material
AU198657826A	1986-11-27	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS
JP62030124A	1987-02-09	PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU	ICI PLC	SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE
ZA198603715A	1987-02-25	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL
ES555282D0	1987-07-16	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA
ES198707121A1	1987-10-01	-	ICI PLC	PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE


				POLIARILETERSULFONA
EP202849A3	1988-01-07	Cardew Peter Townsend	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF	Solution of polymeric material
AU591902B2	1989-12-21	CARDEW PETER TOWNSEND	ICI PLC	SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS

Claims

No Claims exist for this Record

Description

Description


 Expand Description

Citations

Citation

Citing Patents (0)

 Expand Cited Patents (1)

 Expand Cited Non-patents (2)

Other

Attorney / Agent

Parr, Ronald Edward

Designated States

European patent: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-30124

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 J 3/04
B 01 D 13/04
C 08 J 5/18

識別記号

CEZ
CEZ

庁内整理番号

Z-8115-4F
N-8314-4D
8115-4F

④ 公開 昭和62年(1987)2月9日

※審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 スルホン化ポリアリーールエーテルスルホンの溶液

⑮ 特 願 昭61-117706

⑯ 出 願 昭61(1986)5月23日

優先権主張 ⑰ 1985年5月23日 ⑱ イギリス(GB) ⑲ 8513103

⑳ 発 明 者 ビーター タウンゼン イギリス国, マンチエスター, アームストン, デイビーハ
ド カーデュー ルム ウォーリングフオード ロード, 23

㉑ 発 明 者 デイビッド ロバート イギリス国, チェシャー, フロツズハム, ブラツケン ウ
ホームズ エイ 13

㉒ 出 願 人 インベリアル ケミカル イギリス国, エスダブリユ1ビー 3 ジエイエフ, ロンド
ン, インダストリーズ ミルバンク, (番地なし), インベリアル ケミカル
パブリック リミテ
イド カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

スルホン化ポリアリーールエーテルスルホン
の溶液

2. 特許請求の範囲

1. 溶剤混合物中スルホン化されたポリアリー
ールエーテルスルホンの溶液であつて、該溶剤混合
物が少なくとも2種類の成分を含有し、その各々
がスルホン化されたポリアリーールエーテルスルホ
ンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体
又は液体であり、その一方が水、アルコール又は
グリコールから選択されたヒドロキシル基含有
化合物であり、そして他方がケトンである前記溶
液。

2. 前記溶剤混合物が3～8.5の範囲のデルタ-
H、4～8の範囲のデルタ-P、及び7.2～9.5
の範囲のデルタ-Dを有する特許請求の範囲第1
項に記載の溶液。

3. 前記溶剤混合物がヒドロキシル基含有化合
物である1つの成分とケトンである第二成分とか

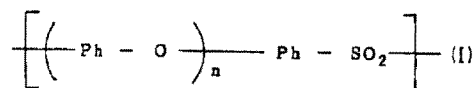
ら成る特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の
溶液。

4. 前記溶剤混合物の1つの成分が6未満のデ
ルタ-P及び5未満のデルタ-Hを有し、そして
他方の成分が6以上のデルタ-P及び5以上のデ
ルタ-Hを有する特許請求の範囲第3項に記載の
溶液。

5. 前記溶剤混合物の各成分が約100 ppm以
上のTLVを有する特許請求の範囲第1項～第4項
のいずれか1項に記載の溶液。

6. 前記溶剤混合物が、メチルエチルケトンと
水、アセトンと水、又はエチレングリコールとア
セトンから成る特許請求の範囲第1項～第5項の
いずれか1項に記載の溶液。

7. 前記スルホン化されたポリアリーールエー
テルスルホンが次の式(I)、



(式中、Phはフェニレン残基であり、そして基
Phの少なくとも幾らかはスルホン化されており、

そして n は1又は2であり、そして n の値はポリマー鎖にそって異なることができる)

で表わされる反復単位を有する特許請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の溶液。

8. 非対称半透膜の製造方法であって、該方法が、溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液を形成し、該溶液を支持体上に注型又は流延して該支持体上にフィルムを形成し、該支持体上の溶液の注型又は流延フィルムを凝固浴に浸漬し、そして該凝固浴から膜を回収することを含んで成り、そして溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの前記溶液において、該溶剤混合物が少なくとも2種類の成分を含有し、その各々がスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方が水、アルコール又はグリコールから選択されたヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方がケトンであることを特徴とする方法。

9. 特許請求の範囲第8項の方法により得られ

のための補強支持体として機能する一層厚い多孔性層を有することにより特徴付けられる。

英国特許第1258851明細書は特殊な構造を有するスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンを開示している。これらの材料は、イオン交換樹脂として、そして電気透析、燃料セル用、浸透及び逆浸透を含む多数の用途のための膜の製造に適するものとして開示されている。ヨーロッパ特許第8894明細書は、簡単に且つ容易に調節することができるスルホン化技法により製造される他のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを開示しており、そしてこれらの材料もまた脱塩及び他の工程のための膜を製造するのに使用される。

スルホン化されたポリアリールエーテル、例えばスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液の製造のために、該ポリマーのための種類の既知の溶剤、特にジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドのごとき非プロトン性極性溶剤が提案されている。これらの溶剤を単独で使

る膜を用いて逆浸透又は限外浸透を行うことにより、海水を脱塩し、又は塩水もしくは工業用排水を精製する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はポリマー材料の溶液に関し、そしてさらに詳しくは、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの非対称半透膜の製造のための前記溶液の使用に関する。

〔従来の技術〕

限外浸透及び逆浸透のごとき分離工程において有用な膜はポリマー材料の溶液を注型又は流延することにより製造することができる。逆浸透のために使用することができる非対称半透膜は、フィルム形成性イオン交換材料の溶液を支持体上で注型又は流延し、そして次に該イオン交換材料のための非溶剤を用いてフィルムを凝固せしめることにより製造することができる。非対称半透膜は、膜の活性層として機能する薄い緻密層と該活性層

用することができるが、注型又は流延溶液は液体の混合物及び/又は膨潤剤を含有することが好ましく、そしてポリマーのための非溶剤である少なくとも1種類の材料、例えば水を含有することが好ましく、このような非溶剤はポリマーフィルムの凝固及び前記の非対称構造の形成を促進する。

D.R. Lloyd 及び共同研究者の一連の報告において、2つの成分から成りその一方が特定のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンのための実質的な非溶剤である溶剤混合物を用いる、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンからの膜の製造方法が報告されている。Lloyd 等の報告の多くにおいて、使用されるポリマーは一般に英国特許第1258851明細書の実施例において使用されているそれに一般的に類似している〔特に、ACS シンポジウム・シリーズ153、*Synthetic Membranes* Vol 1, A.F. Turbak 編、1981、327～350頁；*Desalination*, 46(1983) 327～334頁；及び *Journal of Membrane Science*, 22(1985)1～29頁を参照のこ

と]。ヨーロッパ特許第8894明細書に記載されているポリマーの使用はLloyd等、Polym. Mater. Sci. Eng., 50, 1984年5月、152~155頁に開示されており、そしてPoly. Mater. Sci. Eng., 51, 1984、713~717にさらに詳細に記載されている。英国特許第1258851明細書のポリマーを使用する場合、Loid等は溶剤として典型的にはテトラヒドロフランとホルムアミドの混合物を使用する。ヨーロッパ特許第8894明細書のポリマーと共に使用される溶剤混合物は、エタノールとホルムアミドとの混合物である。Lloyd等の報告の幾つかにおいて注目される他の溶剤混合物はジオキサンとホルムアミドの混合物であるが、この混合物の使用の詳細は示されていない。本発明者等は、テトラヒドロフランがヨーロッパ特許第8894明細書のポリマーと複合体を形成する傾向があることを見出し、そしてヨーロッパ特許第8894明細書に開示されているタイプのポリマーをテトラヒドロフランとホルムアミドとの溶剤混合物と共に使用する場合、膜を製造

するために満足のいく溶液を得ることはできなかった。さらに、Lloyd等により広範に使用されているホルムアミドは20 ppmのTLVを有することが報告されており、そしてそれ故に使用に際し毒性災害を示す。

本発明者等の先行して公開されていないヨーロッパ特許出願公開第142973において、本発明者等は特定の特性を有する少なくとも3種類の成分を含有する溶剤中スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液を開示している。このような溶液を使用することにより、フラックス(flux)性と塩拒絶性の有用な組合わせを有する非対称半透膜を製造することができる。本発明者等は今や、非対称半透膜の製造のために適当なポリマー溶液を得るために他の溶剤混合物を使用することができることを見出した。

この発明に従えば、溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液が提供され、この溶剤混合物は少なくとも2種類の成分を含有し、各成分は該スルホン化されたポリアリー

ルエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方は水、アルコール又はグリコールから選択されるヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方はケトンである。

今後、便宜上、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンを“スルホン化ポリスルホン”と称するであろう。

溶剤混合物の成分は周囲温度において液体であるか又は低融点固体である。“低融点固体”とは、周囲温度において固体であり、そして50℃以下の融点を有する材料を意味する。

溶剤混合物の成分はスルホン化ポリスルホンのための非溶剤又は不良溶剤であり、そしてポリマーは典型的には各成分に5重量%以下、好ましくは1重量%未満、特に0.1重量%未満の量で溶解する。

溶剤混合物の成分は、及びその比率は該溶剤混合物が特定の範囲のデルター-H、デルター-P及びデルター-Dを有するような比率で存在する。さら

に詳しくは、溶剤混合物は3~8.5の範囲のデルター-H、4~8の範囲のデルター-P、及び7.2~9.5の範囲のデルター-Dを有する。

溶剤混合物の成分、及びそしてその比率は、少なくともスルホン化ポリスルホンの存在下で、該溶剤混合物が1つの液相を形成し、そして該溶剤混合物の成分のいずれも該溶剤混合物の他の成分と又はスルホン化ポリスルホンと反応せず又は複合体を形成しないようなものである。

溶剤混合物は便利にはヒドロキシル基含有化合物(以後単に“ヒドロキシル化合物”と称する)とケトンとのみから成る。

2成分から成る溶剤混合物において、

- a) 一方の成分が6未満のデルター-Pを有し、そして他方の成分が6以上のデルター-Pを有すること；及び/又は
- b) 一方の成分が5未満のデルター-Hを有し、そして他方が5以上のデルター-Hを有すること；が好ましい。この発明の2成分溶剤混合物においては、条件(a)及び(b)の両者が満足される。

好ましい溶剤混合物及び溶剤混合物の好ましい成分に言及する場合、デルター-H、デルター-D、及びデルター-Pに言及される。デルター-H、デルター-D及びデルター-Pは溶剤混合物の、及び溶剤混合物の成分である各材料の溶解度パラメータの成分であり、そして次の表現に関する。

以下参照

$$(\text{デルター-O})^2 = (\text{デルター-H})^2 + (\text{デルター-D})^2 + (\text{デルター-P})^2$$

ここで、デルター-Oは溶解度パラメータであり、そして次のように表現される。

$$(\text{デルター-O}) = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right) +$$

ここで、

ΔE_v は分子凝集エネルギーであって、およそ $\Delta H - RT$ に等しく；

ΔH は蒸発潜熱であり；

R は気体定数であり；

T は絶対温度であり；そして

V は分子容である。

さらに詳しくは、デルター-Hは溶解度パラメータの水素結合成分であり、デルター-Dは溶解度パラメータの分散成分であり、そしてデルター-Pは溶解度パラメータの極性成分である。

溶解度パラメータの概念は科学文献中の多くの報告、例えば特に C.M. Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 1969年3月,

2~11頁に検討されている。溶解度パラメータが考慮されている他の報告は、例えば Chemical Reviews, 75 (1975) 731-753頁；及び Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 第2版、増刊号(1971) 889-910頁である。

デルター-H、デルター-D及びデルター-Pの一欄表はHansenの報告に記載されており、そしてこれらを用いて溶剤混合物の成分として使用するために適当な材料を決定することができる。

ヒドロキシ化合物はアルカノールであることができ、そして好ましくは飽和脂肪族アルカノールである。アルカノール及びグリコールの両者は炭化水素鎖中にエーテル結合を含有することができる。ケトンでは好ましくは飽和脂肪族ケトンである。

溶剤混合物の1つの成分は6未満のデルター-P及びさらに5未満のデルター-Hを有する材料であることができる。このような材料にはアセトン及びメチルエチルケトンが含まれる。前記のタイプの材料は好ましくは6以上のデルター-P及び5以

上のデルター-Hを有する材料と共に使用される。この後者のタイプの材料にはメタノール、ジエチレングリコール、及び水が含まれる。

溶剤混合物の成分として使用することができる他の成分は、6未満のデルター-P及び5以上のデルター-Hを有するものである。このような材料にはエタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、2-エトキシエタノール及び2-ブトキシエタノールが含まれる。これらの材料は好ましくは、上に特定した好ましい範囲のデルター-H、デルター-P及びデルター-Dを有する溶剤混合物を提供するような1又は複数の他の材料と共に用いられる。

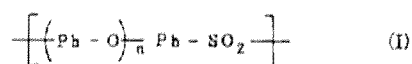
溶剤混合物を得るために他の材料及び材料の組合せを用いることができ、この場合該材料及びその組合せが上に特定した特性を有するポリマーの溶液及び溶剤混合物をもたらすことを条件とする。

溶剤混合物の成分は、該溶剤混合物が災害を起こす可能性が比較的少なく、そして特に毒性が低

いか又は無視できるものとなるものであることが好ましい。好ましくは、溶剤混合物の各成分は約100 ppm以上、そして特に200 ppm以上のTLVを有する。TLVの値は、1975年にAmerican Conference of Governmental Industrial Hygienistsにより発行された“TLVs for Chemical Substances and Physical Agents in Workroom Environment”に記載されている。後で詳細に検討するように、溶剤混合物の成分の1つが比較的揮発性であることが好ましく、そしてこのような材料は比較的低い引火点を有することが考慮されよう。従って、このような材料を含有する溶液の取扱は好ましくは引火源の存在しないところで行われる。

この発明2成分溶剤混合物は、水とメチルエチルケトン、水とアセトン、及びエチレングリコールとアセトンを含む。

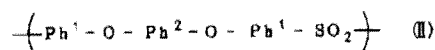
溶剤混合物中に溶解するスルホン化ポリスルホンは好ましくは、次の式(I)、



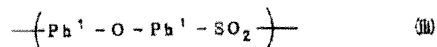
(式中、Phはフェニレン残基、好ましくはパラフェニレン残基を表わし、この基Phの少なくとも幾らかはスルホン化されており；そしてnは1又は2であり、そしてポリマー鎖によって異なることができる、)

で表わされる反復単位を有するものである。

nの値が1のみ、又は2のみであるスルホン化ポリスルホンでもよいが、幾つかの反復単位についてはnが1であり、そして他の反復単位についてはnが2であるようなコポリマーを使用するのが好ましく、このタイプのポリマーは特にヨーロッパ特許第8894明細書中に記載されている。好ましいポリマーは次の式(II)、



で表わされる反復単位を、次の式(III)、



で表わされる反復単位と共に有する。

上記式において、

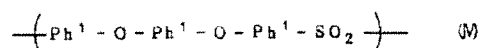
Ph¹はフェニレン残基、好ましくはパラフェニレン残基を表わし；

Ph²は1個又は2個の基-SO₃Mを有するフェニレン残基、好ましくはパラフェニレン残基を表わし；

Mは水素原子、金属原子及び/又は基NR₄であって、基Mは同一であり又は異っており、そして基Mの比率は基-SO₃の満たされていない原子価と結合するのに十分なものであり；そして

Rは水素原子又はアルキル基である。

スルホン化ポリスルホンはまた、次の式(IV)、



(式中、Ph¹は前記の通りである、)

で表わされる反復単位を式(II)及び式(III)で表わされる反復単位と共に有する一定比率の非スルホン化コポリマーを含有することができる。

式(II)の反復単位において、Ph²がオルト-又は

パラフェニレン残基であれば典型的には1個の基-SO₃Mが存在し、他方Ph²がメタフェニレン残基であれば典型的には2個の基-SO₃Mが存在する。Ph²がオルトフェニレン残基である場合、-SO₃M基は一方のエーテル基に対してパラであり他方のエーテル基に対してメタである位置に存在し、これ以上のスルホン化は-SO₃Mを相互にメタに位置せしめる。Ph²がパラフェニレン残基である場合、-SO₃M基は一方のエーテル基に対してオルトであり他方のエーテル基に対してメタの位置に存在する。Ph²がメタフェニレン残基である場合、2個の-SO₃M基は一方のエーテル結合に対してオルトであり他方のエーテル基に対してパラ位である位置に存在する。

スルホン化ポリマーは、反復単位(II)及び(III)から成るコポリマーをスルホン化することによって製造することができる。このスルホン化は、コポリマーを濃硫酸(98 w/w%)に常温温度にて溶解し、そしてこの混合物を、式(II)の反復単位中のサブユニット-O-Ph¹-O-を実質上すべてスルホン

化するのに十分な時間にわたって攪拌することにより容易に行うことができる。スルホン化にかけるコポリマーは適切には1~99モル%のユニットⅢ及び対応する99~1モル%のユニットⅣを有し、そして特に2.5~67モル%のユニットⅢ及び対応する97.5~33モル%のユニットⅣを有する。スルホン化は少なくとも90%のユニットⅢをユニットⅣに転換するように行う。濃硫酸を用いるスルホン化はヨーロッパ特許第8894明細書に記載されている。

スルホン化ポリスルホン高分子量のポリマー材料であって、該ポリマーの換算粘度(RV)(25℃にて、ジメチルホルムアミド中該ポリマーの1重量%溶液として測定される)は0.2以上、そして好ましくは0.4以上である。ポリマーは2.5までのRVを与えるものであってもよいが、ポリマーのRVは2.0を超えないことが一般に好ましい。

スルホン化されるべきコポリマーは、便利には、所望の反復単位Ⅲ及びⅣをもたらしモノマー混合物を用いて調製され、そしてこのためにユニット

Ⅲ及びⅣはポリマー鎖にそってランダムに分布する。従って、スルホン化コポリマー中では、ユニットⅢ〔及びⅣ〕、並びにⅣもまたポリマー鎖にそってランダムに分布する。

スルホン化ポリスルホンは基 $-SO_3M$ を含有し、ここでMは水素、金属原子又は基 NR_4 であることができる。Mが2価金属原子、特にアルカリ土類金属であるスルホン化ポリスルホンは本発明者等の先行して公表されないヨーロッパ特許出願公開第145305の対象であり、この明細書はさらにこのような2価金属塩の製造方法、及び非対称半環の製造のためのその使用を開示している。

この明細書において開示されるように、溶剤混合物の成分及びその比率が、該溶剤混合物が特定された範囲のデルターH、デルターP及びデルターDを有するようのものであることが好ましい。本発明者等は、デルターH、デルターP及びデルターDの好ましい値はスルホン化ポリスルホンの性質に依存し、そして2価金属塩が使用される場合、デルターHの好ましい値はさらに限定された

範囲内、特に4~5.5の範囲内にあることを見出した。

この発明に従って使用される溶剤混合物は前記の系を包含する。

スルホン化ポリスチレンは溶剤混合物中に好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、特に20重量%以上、例えば25~30重量%で溶解する。溶剤混合物中に溶解するポリマーの量は、得られた溶液が膜に圧延又は流延することができる量であり、そしてこれは溶剤混合物の2成分に依存するのみならず、スルホン化ポリスルホン、ポリマーの分子量、及びポリマーのスルホン化の程度にも依存する。

後でさらに詳細に検討するように、この発明の溶液は膜の製造のために使用することができる。

メチルエチルケトンと水、アセトンと水、及びエチレングリコールと水のいずれから成る溶剤混合物が、Mが水素原子であるスルホン化ポリスルホンから膜を製造するために使用された。

溶剤混合物の少なくとも1つの成分が、溶液を

圧延又は流延する条件下で揮発生であり、そして少なくとも部分的に揮発することが好ましい。好ましくは、溶剤混合物の残りの成分は、揮発性成分の幾らか又はすべての揮発によりスルホン化ポリスルホンが溶剤混合物の残りの成分中で不溶性になるようなものである。溶剤混合物の組成は好ましくは、溶剤混合物の1層揮発性の成分の揮発により、その中にスルホン化ポリスルホンが溶解していく混合物であってスルホン化ポリスルホンがそれから沈殿する混合物がもたらされるようなものである。

この明細書において検討するように、広範囲の溶剤混合物を使用することができる。式Ⅲ及び式Ⅳの反復単位、そしておそらくさらに式Ⅴの反復単位を含有するスルホン化ポリスルホンのために、本発明者等は75重量%以上のメチルエチルケトンと残余部の水から成る混合物から満足すべき特徴を有する溶剤混合物を得た。溶剤混合物は80~90重量%のメチルエチルケトン及び残余部の水を含有し、例えば84重量%のメチルエチルケ

トン及び16重量%の水の混合物である。

他の溶剤混合物はアセトン及び水から成り、そして80重量%以上のアセトンと残余部の水を含有する。この溶剤混合物は便利には85～95重量%のアセトン及び残余部の水を含有し、例えば90重量%のアセトンと10重量%の水との混合物である。

他の溶剤混合物はエチレングリコール及びアセトンから成る。この溶剤混合物は便利には20～50重量%のエチレングリコール、典型的には40重量%までのエチレングリコールと残余部のアセトンとを含有する。

以下示す

確認することができる。

前記の溶液の調製は、任意の適当な形状(例えば粉末、チップ、顆粒)のスルホン化ポリスルホンを混合溶剤中に溶解して、好ましくはスルホン化ポリスルホン10～40重量%を含有する溶液を形成することによって実施することができる。

ポリマーの溶解および支持体上への注型又は流延は雰囲気温度で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温例えば0℃～100℃を使うこともできる。しかしながら、その温度は溶剤混合物のいずれの成分の沸点よりも低くすべきである点に注意されたい。

前記溶剤混合物中のスルホン化ポリスルホンの溶液は、膨潤剤を含有することができる。膨潤剤としては広範な材料を使用することができ、代表的には水溶性化合物特に二官能性カルボン酸である。マレイン酸が適当な膨潤剤である。膨潤剤の量は、特定の膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混合物に依存するが、一般には全組成物(膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混

任意の特定のスルホン化ポリスルホンにとって最も適当な混合物は、基本のポリマー構造(すなわち非スルホン化材料)に依存するだけでなく、ポリマーのスルホン化比にも依存する。本明細書において「スルホン化比率」とは、スルホン化ポリマー中のスルホン化フェニレン残基の数対スルホン化ポリマー中の未スルホン化フェニレン残基の数の比率を意味する。このスルホン化比率は $C^{13}N.M.R$ によって測定するのが好ましいが、IR技術を使用することもできる。しかしながら、本発明者が見出したところによると、滴定(これはポリマーのイオン交換容量の測定値を与える)が一般に示すスルホン化の程度は、NMRまたはIRによる測定よりも低い。従って、滴定を使用することはできるが、スルホン化比率の測定用として好ましい技術ではない。一般に、スルホン化比率の低いポリマーの場合には、溶剤混合物のデルターHおよびデルターPの値を低下させた溶剤混合物が必要である。或る任意のスルホン化ポリマーにとって最も適した混合物は試験によって簡単に

混合物)の重量の少なくとも1%であり、通常は全組成物の重量の10%を超えない。

スルホン化ポリスルホン溶液を、支持体上での注型又は流延によって膜に成形する。支持体上での流延は本質的に雰囲気温度で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温を使用することができる。支持体は例えば非孔質平面、例えばガラス板または金属板であることができる。あるいは多孔質支持体例えば織物であることができる。そして、適当な場合には、平面以外の形状をもっていることができる。充分な量の溶液を通常の方法で支持体上に注型又は流延すると所望の厚さ(必要により、適当な機械的手段によって調整することができる)のフィルムが得られる。製造するフィルムの厚さは好ましくは20 μm ～300 μm 、最も好ましくは50～250 μm 、特に75～200 μm である。あるいは、中央マンドレルをもつダイに前記溶液を押し出し、一部の溶剤を蒸発させ、繞いて繊維を凝固浴に送ることによって中空繊維を製造することができる。

支持体上の液体フィルムを短時間例えば10秒間～5分間雰囲気中にさらすことによって支持体上の液体フィルムから溶剤混合物の少なくとも1つの成分を少なくとも部分的に蒸発させてから、凝固浴に支持体上のフィルムを浸漬するのが有利である。凝固浴は水溶液例えば無機塩例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの溶液を含むことができ、あるいは例えば前記溶剤混合物の成分1種またはそれ以上から形成した液体混合物または非溶剤液体であることができる。凝固浴は金属塩例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの水溶液であることが好ましい。フラックス性のより高い膜を得るためには、凝固浴は、膜の流延に使用した溶剤混合物の成分1種またはそれ以上と水との混合物であることができる。凝固浴の温度は一般に -20°C ～ 60°C 、好ましくは 5°C 以下である。凝固処理は1分間～数時間例えば5～60分間であることができる。

凝固処理後、膜を回収する。非孔質支持体の場合には膜を支持体から引き離すが、多孔質支持体

の場合には膜が支持体に接着して残る。回収した膜は構造を緩和するために加熱処理にかけることができる。このような加熱処理は、高温代表的には 70°C ～ 150°C における無機塩水溶液中での浸漬を好ましくは含む。この加熱処理は、多孔質支持体例えば多孔質グラファイト、焼成ステンレススチールまたは非孔質支持体上の厚紙の間で膜を加圧($4\sim100\text{ kN/m}^2$)に置いて実施することができる。調製し、そして加熱処理(行う場合)の後で、膜を好ましくは蒸留水で洗浄していずれかの残留溶剤および/または遊離イオン種を除去し、そして続いて必要になるまで蒸留水中で貯蔵する。

本発明方法によって製造した膜は、通常の逆浸透または限外濾過の技術によって広範な水性または非水性溶液の処理に使用することができる。特に、水例えば塩水および産業排水の精製に使用することができる。前記の膜はガス分離に使用することもできる。

膜の物性のばらつきの可能性を減少させるため

に、注型又は流延浴液の調製工程、注型又は流延工程および凝固工程のすべての段階を、時間と温度と湿度との注意深い制御条件下で実施することが望ましい。流延およびその後の蒸発の際に、湿度が相対湿度約65%を超えないこと、例えば相対湿度35～50%の範囲であることが好ましい。

本発明の膜を使用することのできる逆浸透セルを示す添付図面に沿って説明する。

セルは、膜(2)によって内部を2つの部分(セクション)に分けた閉鎖容器(1)からなる。膜(2)は多孔質材料例えば厚紙のシート(3)と接触し、シート(3)は多孔質板(4)〔これは半透性ではなく、膜(2)の機械的変形の防止を補助する〕によって支持される。膜(2)、シート(3)および多孔質板(4)はそれらの端部を縫めて固定し、端部付近の漏れを防止する。容器(1)は膜(2)によって大セクション(5)と小セクション(6)とに分割されている。大セクション(5)には、液体の供給および除去用に2本のパイプライン(7)(8)が設けてある。

小セクション(6)にはパイプライン(9)が設けてある。使用する際には、加圧下の液体、例えば圧力 4 MNm^{-2} のもとでの塩化ナトリウム希薄(約0.2重量%)水溶液を、パイプライン(7)から容器(1)のセクション(5)に送し、パイプライン(8)から排出する。圧力を十分にしておいて逆浸透を起こすと、一部分の水は膜(2)を通過してセクション(6)に入り、そこからパイプライン(9)を通過して排出される。この装置は雰囲気温度(約 25°C)で運転することができるが、より高温を使用してもよい。連続法では、容器(1)のセクション(6)に更にパイプラインを接続することができ、これによって、収集すべき液体であるキャリア液体の連続流をセクション(6)に通す。その他の変形および変法を当業者は公知の図様で実施することができる。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明の各種の態様を説明するが、これは本発明を限定するものではない。

第 1 表

例 番	溶 剤 混 合 物		デルタ値 (a)
	成 分	組 成 (重量%)	
1	水	1	D 7.53
	メチルエチル ケトン	84	P 5.9 H 4.4
2	水	10	D 7.45
	アセトン	90	P 5.9 H 4.5

以下の実施例において部および量は特に断らない限り重量による。

例 1 及び 2

前記で定義したユニット(II)約20モル量と前記で定義したユニット(III)約80モル量〔ここでPh¹とPh²とはp-フェニレン基であり、Mは水素原子である〕とを含み、スルホン化比率1:10であり、そして前記で定義した換算粘度0.82のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを、25℃の温度で溶剤混合物に溶解して溶剤混合物中のコポリマー33重量%の溶液を得た。使用した溶剤混合物の詳細を以下の第1表に示す。

以下余白

第1表の注

(a) 溶剤混合物のデルター値で、DはデルターD値、PはデルターP値、そしてHはデルターH値である。

メッシュ寸法30μmのゲージを通して溶液を濾過し、20〜30分間2000rpmで遠心分離した。

溶液をガラス板上に流延し、黄銅スプレダーを

使用して所望の厚さのフィルムを板上に成形した。空气中で1分間蒸発した後、蒸留水中において約0℃で30分間浸漬することによってフィルムの凝固を実施した。ガラス板およびその上に成形された膜を水から取り出し、ガラス板から膜を取りはずした。膜を蒸留水で洗浄し、試験に使うまで蒸留水中に貯蔵した。

回収した膜は、前記した形の装置を使用して試験した。その装置において、膜を多孔質支持体と接触させて配置し、その露出側(流延の際に空気にさらされた側)を、ゲージ圧600psi(4.14 MNm⁻²)および温度25℃で膜の表面を横切ってポンプ移送される塩化ナトリウム(0.2重量%)水溶液の連続流にさらした。膜を通過した液体を分析した。こうした3種の実験の結果を第2表に示す。

以下余白

第 2 表

例 番	フィルムの長さ (mm)	フラックス (m/日)	S R (%)
(b)		(c)	(d)
1	0.15	0.28	76.9
2	0.15	0.33	79.1

第2表の注

(b) 例の番号は第1表に示した溶剤混合物に相当する。

(c) フラックス(flux)は1日に膜(1m²の面積)を通過する溶液の体積(m³)であり、m/日で表わす。

(d) S Rは塩拒否(Salt Rejection)のもであり、膜セルに供給された溶液の導電率を測定し、そして膜を透過する溶液の導電率を測定し、更に関係式

$$\text{塩拒否(\%)} = \left(1 - \frac{\text{透過液の導電率}}{\text{供給液の導電率}}\right) \times 100$$

から与えられる。

例3～5

種々の比率のポリマー、及び種々の比率のエチレングリコールとアセトンとの溶剤混合物を用いて、例1及び2の方法を反復した。

使用した溶剤の詳細及び得られた結果を第3表に示す。

以下余白

第3表

例	成分	組成 (重量%)	アルタ値 (a)	フィルムの 厚さ (mm)	フラックス (m/日) (c)	S. R. (%) (d)
3	P	20	D 7.71	0.15	1.51	65.6
	E	20	P 5.2			
	A	60	H 5.2			
4	P	33.3	D 7.77	0.15	1.51	62.5
	E	43.3	P 5.2			
	A	23.3	H 6.0			
5	P	20	D 7.78	0.15	0.36	78.7
	E	30	P 5.2			
	A	50	H 6.2			

注 (a) 第1表の(a)に記載した通りである。

(b)及び(c)いずれも第2表の注に記載した通りである。

(e) 成分中

Pは例1及び2において使用されたスルホン化されたポリアールエテルスルホンコポリマーであり；

Eはエチレングリコールであり；そして

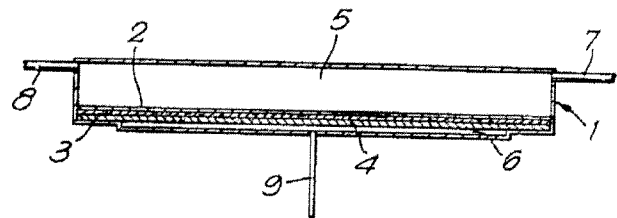
Aはアセトンである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による膜を使用することのできる逆浸透セルの説明図である。

1…容器；2…膜；5, 6…セクション；7, 8, 9…パイプライン。

以下余白



第1図

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 08 L 81/06

識別記号

L R F

庁内整理番号

2102-4J

⑦発明者 ジョン ウィリアム
スミス

イギリス国, リバプール, ウォルトン, エイボン クロー
ズ, 17

手続補正書(方式)

昭和61年8月7日

特許庁長官 黒田明雄 殿

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

浄書明細書

1通

1. 事件の表示

昭和61年特許願第117706号

2. 発明の名称

スルホン化ポリアリアルエーテルスルホンの溶液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 インベリアル ケミカル
インダストリーズ パブリック
リミテッド カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号
錦光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗 (之青弁
木理士)
(外4名) 印願主

5. 補正命令の日付

昭和61年7月29日(発送日)